

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302459

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

91/00

91/00

95/00

95/00

// (C 0 8 L 21/00

91:00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-44764

(71) 出願人 000005278

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月23日

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋 1 丁目10番 1 号

(31) 優先権主張番号 特願平10-40184

(72) 発明者 橋本 隆次

東京都小平市小川東町 4 - 7 - 13 - 502

(32) 優先日 平10(1998) 2 月23日

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 高ヒステリシスロス特性と破壊特性及び作業性が、高度に両立されたゴム組成物の提供。

【解決手段】 天然ゴム及び／又は合成ゴムからなるゴム成分 1 0 0 重量部にアスファルテン分を0. 1 重量%～4 重量%の範囲で含有する軟化剤を 1 重量部～1 2 0 重量部配合してなるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム及び合成ゴムから選ばれた少なくとも一種のゴム成分100重量部及びアスファルテン分を0.1重量%～4重量%の範囲で含有する軟化剤1重量部～120重量部からなるゴム組成物。

【請求項2】 軟化剤のASTM D2140に準拠して測定された芳香族炭素含有量(%CA)が、18以上である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 軟化剤が、プロセスオイルとアスファルトとを混合して得られたものである請求項1記載のゴム組成物。

【請求項4】 アスファルトが、ストレートアスファルトである請求項3記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム組成物に関する、詳しくは、ゴム成分にアスファルテン分を0.1重量%～4重量%の範囲で含有する軟化剤を混合することにより、高ヒステリシスロス特性と破壊特性が改良されたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アスファルトは、種々の目的のためにゴム組成物に添加されてきた。例えば、欧州特許公開公報708137号においては、アスファルトを配合したゴム組成物をタイヤトレッドに使うことにより、長時間置いた後も、表面に黒い染みを残さないタイヤを提供できることが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】アスファルトをゴム組成物に混合させ、高ロス性能、及び破壊特性を向上させることは公知である。しかし、アスファルトは粘稠でかつべたついている為、混合時に混合機等に付着/粘着してしまい、ゴム組成物中には規定量混合できなかったり、あるいは、ゴム組成物中に混合できても、ゴム中での分散が十分で無い為に、破壊特性が十分でなかったりする場合があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、アスファルトを混合することにより、ゴム組成物の高ロス性能、及び破壊特性が改良される点につき鋭意検討した結果、特定量のアスファルテン分を含む軟化剤、特に芳香族系炭化水素含有量の多い軟化剤を用いることにより、より効率的にゴム組成物の物性が改良できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明は、上記課題を克服するため、アスファルトを直接ゴムの混合時に配合するのではなく、アスファルトを予め軟化剤に混合するか、軟化剤の精製過程において、アスファルトの主要成分を軟化剤中に適正比率に存在させることにより調製した軟化剤を用いるものである。

【0006】即ち、本発明は、天然ゴム及び合成ゴムから選ばれた少なくとも一種のゴム成分100重量部及びアスファルテン分を0.1重量%～4重量%の範囲で含有する軟化剤1重量部～120重量部からなるゴム組成物である。ここで使用する軟化剤のASTM D2140に準拠して測定される(つまり、通称環分析による)芳香族炭素の含有量(%CA)は、18以上であることが好ましい。又、軟化剤の精製の容易さを考えると、本発明の軟化剤は、従来の軟化剤であるプロセスオイルにアスファルトを混合して調製することが好ましく、使用するアスファルトはストレートアスファルトが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明では、ゴム成分として天然ゴム又は合成ゴムを用いることができる。合成ゴムとしては特に制限されず、例えば、ブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)等が挙げられ、用途に応じて適宜選択することができる。

【0008】本発明で用いる軟化剤は、アスファルテン分が軟化剤の総量の0.1重量%～4重量%の範囲で含まれることが必要であり、好ましくは0.3重量%～3.0重量%含まれる。アスファルテン分が0.1重量%未満では高ヒステリシスロス性付与性能が十分でなく、4重量%を超えると粘着性が大きくなり作業性が極端に悪くなる。

【0009】本発明で用いる軟化剤のASTM D2140に準拠して測定される%CAは、18以上であることが好ましく、より好ましくは23以上、更に好ましくは25以上である。%CAが18未満では、アスファルテン分が適正量含有されていても高ロス性付与性能が十分でない場合がある。

【0010】本発明の軟化剤の100℃における動粘度は、ゴム組成物への配合時の作業性(混練機への導入のしやすさ)の観点から100mm²/sec以下であることが好ましく、さらに好ましくは90mm²/sec以下、特に好ましくは80mm²/sec以下である。

【0011】本発明の軟化剤は、環境上の理由からIP346法によるジメチルスルホキシド(DMSO)抽出物量、即ち、Polycyclic Aromatics(以下PCAと略す)の含有量が3重量%未満であることが好ましい。

【0012】本発明の軟化剤の調製方法は、特に制限されず、アスファルトを予め他の軟化剤成分に混合するか、従来の軟化剤の精製過程において、アスファルトの主要成分を軟化剤中に適正比率に存在させることにより調製した軟化剤を用いても良いが、軟化剤の調製の容易さや経済性の観点より、アスファルトをプロセスオイル(伸張油、配合油を含む)に溶解させて調製する方法が好ましい。

【0013】プロセスオイルにアスファルトを予め溶解

させる場合に用いられるプロセスオイルやアスファルトの種類は、特に制限されない。プロセスオイルとしては、高芳香族系油、ナフテン系油、パラフィン系油等、通常、ゴム業界で用いられるものを、単独又は混合して用いることが出来るが、%CA 及び高ロス性付与性能の観点より高芳香族系油の使用が好ましい。また、アスファルトとしては、高ロス性付与性能の強いストレートアスファルトを用いることが好ましい。

【0014】用いるアスファルトの針入度は20~100の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは40~90、特に好ましくは60~80である。混入させるアスファルトの針入度が20未満では、アスファルトをオイルに混入した時の分散性が悪くなり、ゴム物性のバラツキの原因になったり、混入後の軟化剤の粘度が高くなり作業性が低下する傾向にあり、100を超えると高ロス性付与性能が十分でないことがある。

【0015】プロセスオイルへのアスファルトの添加量は特に制限されないが、高ヒステリシスロス性付与性能及び作業性(粘度)の適正化、及びアスファルテン成分の分散低下等の理由から、プロセスオイルの重量に対し、8重量%~40重量%であることが好ましい。

【0016】本発明のアスファルト分を含む軟化剤は、ゴム配合時に添加しても、合成ゴムの製造時に伸張油として添加しても良い。

【0017】本発明のアスファルト分を含む軟化剤のゴム組成物への配合量は、高ヒステリシスロス性付与性能と作業性のバランスの観点より、ゴム成分100重量部に対して軟化剤を1重量部~120重量部、特に1重量部~100重量部であることが好ましい。ここで軟化剤の配合量とは、いわゆる伸張油及び配合油の両者の総量をいう。

【0018】また、合成ゴムの伸張油として用いる場合は、合成ゴムのゴム成分の総重量を基にして5重量%~45重量%、さらには10重量%~40重量%、特に12重量%~38重量%添加されることが好ましく、ゴム組成物への配合油として用いる場合は、ゴム組成物総重量を基にして0.2重量%~45重量%、さらには0.5重量%~40重量%、特に好ましくは、1重量%~35重量%であることが好ましい。

【0019】本発明のゴム組成物に用いられるアスファルト含有軟化剤は、その一部を他の軟化剤に置き換えることができる。ただしその場合も、軟化剤の総配合量が上記の範囲内であることが好ましく、本発明の効果を十分に得るためには、アスファルト含有軟化剤を軟化剤総量の50重量%以上加えることが好ましい。

【0020】本発明のゴム組成物は、補強性充填剤として、ゴム成分100重量部に対して20重量部~150重量部、好ましくは25重量部~120重量部、更に好ましくは30重量部~105重量部のカーボンブラック、シリカ等を用いることができる。

【0021】本発明のゴム組成物は、架橋剤を加えてこれを加熱する。この場合、架橋剤としては、有機過酸化物、硫黄、有機硫黄化合物などの通常ゴム組成物の架橋に使用できるものであればいずれも使用できる。硫黄、有機硫黄化合物を架橋剤と用いる場合、通常ゴム業界で用いられる加硫促進剤を適宜用いることができる。

【0022】本発明のゴム組成物は、上記各成分の他にも、ゴム成分100重量部に対して5重量部~200重量部、好ましくは25重量部~120重量部、更に好ましくは32重量部~105重量部の通常ゴム業界で用いられる無機充填剤を含むことができる。

【0023】上記の他にも、本発明のゴム組成物は、老化防止剤など、通常ゴム業界で用いられる各種成分を適宜配合することができる。

【0024】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】アスファルト、軟化剤及びゴム組成物の物性は、以下の方法にしたがって測定した。

【0026】(1) アスファルトの物性

(a) 針入度

針入度は、JIS K2207に準拠して25℃にて測定した。

(2) 軟化剤の物性

(a) 環分析による各種炭素の含有量の測定

ASTM D2140に準拠し、軟化剤中の芳香族炭素含有量(%CA:重量%)、ナフテン環炭素含有量(%CN:重量%)、パラフィン鎖炭素含有量(%CP:重量%)を測定した。

(b) 動粘度

JIS K2283-1993に準拠し、100℃にて測定した。

(c) アニリン点

JIS K2256-1985に準拠し、測定した。

(d) PCA

IP346法に準拠し、DMSO抽出量(重量%)を測定した。

【0027】(3) ゴム組成物の試験方法

(a) 軟化性能の試験方法

JIS K6300-1994に準拠し、未加硫ゴムサンプルの130℃におけるML₁₊₄をムーニー粘度測定機(東洋精機社製)を用いて測定した。評価は、○:軟化性能優れる、△:軟化過多、×:軟化性能劣るとした。

(b) 破壊特性の試験方法

JIS K6301-1995に準拠し、加硫ゴムシート(150mm×150mm×2mm)にJIS-3号の刃型を用い試験片を準備した。この試験片を引張試験機(東洋精機製ストログラフ AR-1)を用いて25

℃における破断時の伸び及び強度を測定し、○：伸びが出て、破壊性能優れる、△：伸びは出るが、破壊強度が悪くなる、－：伸びは出ないが、破壊強度は良好、×：伸びも出ず、破壊性能も劣ると評価した。

(c) ヒステリシスロス特性の試験方法

粘弾性試験機（東洋精機（株）製レオログラフソリッド L-1 R型）を用いて、加硫ゴムシート（5mm×45mm×2mm）の0℃及び25℃における $\tan \delta$ を測定し、それぞれにより低温ヒステリシスロス特性、室温ヒステリシスロス特性を評価した。評価は、◎：高ヒステリシスロス特性優れる、×：高ヒステリシスロス特性悪い、○：高ヒステリシスロス特性問題無しとした。

(d) ゴム混合作業性

ゴム混練り時の作業性を、ロールへの密着性として評価した。ロールへ密着せず、混合が容易なものを◎（作業性優良）、ロールへの付着は見られるが混合は容易なもの

第 1 表

		高芳香族系油				
		1	2	3	4	5
環分析	% C _A	26.00	18.00	22.00	24.00	26.00
	% C _H	28.00	22.00	25.00	27.00	26.00
	% C _P	46.00	60.00	53.00	49.00	48.00
動粘度 (100℃)		40.00	16.00	36.00	37.00	70.00
アニリン点 (℃)		76.00	95.00	84.00	80.00	92.00
PCA (重量%)		2.50	2.00	2.20	2.50	2.3

【0030】(2) 油展合成ゴムの調製

5リットル (L) の耐圧反応容器に乾燥済のシクロヘキサン1200g、スチレン80g及びブタジエン120gを投入し、内容物を50℃に調整した。更に、ランダムマイザーとしてテトラヒドロフラン60mmolを投入した後、開始剤として1.6mmolのn-ブチルリチウム (n-BuLi) を溶解した1.6N濃度のn-ヘキサン溶液を加えた。その後、50℃で2時間重合した。重合完了後、重合系に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) 0.5gをイソプロパノール5mlに溶解した溶液を加え、重合を停止させた。重合停止後、第2表の処方で軟化剤を添加した後、通常の方法にて乾燥

*のを○（作業性良好）、ロールへの付着が激しいものを×（作業性悪）として評価した。

(e) 取り扱い作業性

ゴム成分に軟化剤を伸展する時の作業性を容器への軟化剤の密着性として評価した。作業性が良好なものは○、悪いものは×として表してある。

【0028】(1) 軟化剤の調製方法

予め70℃の加熱した、市販の高芳香族系油（富士興産（株）製、アロマックス3）の所定量を精秤した後、予め85℃に加熱して粘度を下げ、所定量を精秤したストレートアスファルトを70℃に保温しながら混入したのち5分間攪拌を継続し、本発明の軟化剤を調製した。使用した高芳香族系油の物性を第1表に示す。

【0029】

【表1】

させ油展合成ゴムを得た。

【0031】(3) 試験片の調製方法

第2表に示す配合処方のマスターバッチ用原材料を混練機を用い混合した後、表面温度70℃のロールを用いてシート状にした。その後、このマスターバッチと最終原材料を混練機を用いて混合した後、表面温度70℃のロールを用いてシート状にした。その後、これを適当な金型に充填し、温度160℃、圧力30kg/cm²、加熱時間15分の条件で加硫した後脱型し、所定の試験片を調製した。

【0032】

【表2】

第 2 表

配合剤	配合部数 (重量部)	
	配合 1	配合 2
ゴム成分	100 * ¹	100
カーボンブラック * ²	70	70
ステアリン酸	1	1
軟化剤 * ³	変量	37.5
酸化亜鉛	3	3
加硫促進剤 D * ⁴	0.6	0.6
加硫促進剤 DM * ⁵	0.7	0.7
加硫促進剤 NS * ⁶	0.35	0.35
老化防止剤 * ⁷	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5

【0033】*1: 乳化重合 SBR, JSR (株) 製,
商標 #1500

*2: N220 ISAF, 東海カーボン (株) 製, 商標
シート 6

*3: 第1表の高芳香族系油を用いて調製して使用 (配
合1では配合油として、配合2では伸展油としてそれぞ
れ使用)

*4: ノクセラー D (商標), 大内新興化学工業 (株)
製

**5: ノクセラー DM (商標), 大内新興化学工業
(株) 製

*6: ノクセラー NS (商標), 大内新興化学工業
(株) 製

*7: ノクラック 6C (商標), 大内新興化学工業
(株) 製

【0034】

【表3】

*
第3表-1 (配合1)

		実施例番号						
		1	2	3	4	5	6	7
軟化剤	配合量 (phr ^{**})	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
	アスファルト添加量 (重量%)	5	10	25	10	10	10	10
	混合方法 * ¹	A	A	A	A	A	A	A
	使用オイル	1	1	1	2	3	4	5
	アスファルト含有量 (重量%)	0.50	1.00	2.50	1.00	1.00	1.00	2.50
	%C ₄ (重量%)	26	26	26.5	20	22	24	26
	動粘度 (mm ² /sec)	62	71	96	58	68	70	110
	PCA (重量%)	2.6	2.7	2.9	2	2.2	2.5	2.3
アスファ ルト	種類 * ²	STA	STA	STA	STA	STA	STA	STA
	アスファルト含有量 (重量%)	10	10	10	10	10	10	10
	針入度	70	70	70	70	70	70	70
性能比較	ゴム混合作業性	◎	◎	○	◎	◎	◎	×
	軟化性能	○	○	○	○	○	○	○
	破壊特性	○	○	○	○	○	○	○
	室温ヒステリシスロス特性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	低温ヒステリシスロス特性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎

【0035】

【表4】

第3表-2 (配合1)

		比較例番号					
		1	2	3	4	5	6
軟化剤	配合量 (phr ^{*1})	37.5	37.5	37.5	37.5	0.1	125
	アスファルト添加量 (重量%)	—	5	0.5	50	10	10
	混合方法 ^{*2}	A	B	A	A	A	A
	使用オイル	1	1	1	1	1	1
	アスファルト含有量 (重量%)	0.00	0.50	0.05	5.00	1.00	1.00
	%CA (重量%)	26	25	25	25	25	25
	動粘度 (mm ² /sec)	40	62	43	130	71	71
	PCA (重量%)	2.5	2.6	2.7	2.9	2.7	2.7
アスファルト	種類 ^{*3}	—	STA	STA	STA	STA	STA
	アスファルト含有量 (重量%)	—	10	10	10	10	10
	針入度	—	70	70	70	70	70
性能比較	ゴム混合作業性	◎	×	◎	×	◎	×
	軟化性能	○	○	○	×	×	△
	破壊特性	×	○	×	○	—	△
	室温ヒステリシスロス特性	×	◎	×	◎	×	◎
	低温ヒステリシスロス特性	×	◎	×	◎	×	◎

【0036】*1: ゴム成分100重量部あたりの配合部数 (重量部)

*2: A—予め高芳香族系油にアスファルトを混合した軟化剤を使用

B—高芳香族系油とアスファルトを別々に混合

*3: STAはストレートアスファルトを示す

【0037】第3表は、第2表の配合1に従って調製したゴム組成物に関する。比較例1は、軟化剤にアスファルト成分を全く含まない例で、コントロールである。比較例2は、アスファルトと高芳香族系油を別々にゴム成分に混合した場合でゴム混練時の作業性が非常に悪い。比較例3、4及び実施例1～3より、アスファルト成分が0.1重量%未満のときはゴム組成物の高ロス性が十分に得られず、4重量%を超えると作業性が劣ることが判

る。さらに、本発明の範囲であれば高ロス性のゴム組成物を容易に得ることができ、アスファルト成分が0.3重量%～3.0重量%のときにさらに効果が顕著であることが判る。また、実施例2、4～6より、%CAが18以上の方が、ゴム組成物への高ロス性付与性能が顕著であり、%CAが23以上、さらには25以上のとき、一段と効果が大きいことが判る。さらに、実施例3、7より、軟化剤の動粘度は100mm²/sec以下の方が作業性が向上することが判る。比較例5、6より、軟化剤の配合量はゴム成分100重量部に対して1重量部未満では添加効果がなく、120重量部を超えて配合すると混合作業性が低下することが判る。

【0038】

【表5】

第4表 (配合2)

		比較例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 8
ゴム成分	重量平均分子量 (Mw)	240000	240000	240000	240000
	結合スチレン (重量%)	40.1	40.1	40.1	40.1
	7-フェン 部の1,2-結合量 (%)	37.0	37.0	37.0	37.0
軟化剤	総伸張油使用量 (phr)	37.5	37.5	37.5	37.5
	アスファルト添加量 (重量%)	0	10	5	10
	アスファルト伸展方法 ^{*1}	C	C	C	D
	アスファルテン 含有量 (重量%)	0	1	0.50	1
	%C ₄ (重量%)	26	26	26	26
	動粘度 (mm ² /sec)	40	71	62	62
	剪断度	40	71	62	62
アスファルト	種類	—	STA	STA	STA
	アスファルテン 含有量 (重量%)	—	10	10	10
	針入度	—	70	70	70
性能比較	取扱い作業性	○	○	○	×
	ゴム混合作業性	◎	◎	◎	◎
	軟化性能	○	○	○	○
	破壊特性	×	○	○	○
	室温ヒステリシスロス特性	×	○	○	○
	低温ヒステリシスロス特性	×	○	○	○

【0039】*1: C-予めアスファルトをプロセスオイルに混合した軟化剤を伸展
D-プロセスオイルとアスファルトを別々に伸展
STA: ストレートアスファルト

【0040】第4表は、第2表の配合2に従って調製したゴム組成物に関する。比較例7は、合成ゴムの伸展油としてアスファルテン分を全く含まない軟化剤を用いた例で、コントロールである。比較例8は、アスファルトを軟化剤と別々にポリマーに油展した場合で油展作業時の作業性が非常に悪い。比較例7、実施例8、実施例9

よりアスファルテン分含有軟化剤を伸展油として用いた場合にも、配合油として用いた場合と同様の効果があることが判る。

【0041】

【発明の効果】以上のように、本発明のゴム組成物は、特定量のアスファルテン分を含む軟化剤を用いることにより、作業性を悪化させることなく、高ロス性能や破壊特性が改良されるため、タイヤ、防振ゴム、防舷材等の様々なゴム物品に好ましく用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 0 8 L 95:00)

識別記号

F I